

Utility Model Patent Application Publication

Publication No.: H3-16612

Publication Date: February 19, 1991

Title of the Invention: Atomization Thin Film Forming Device

Application No.: H1-78159

Application Date: June 30, 1989

Inventor: Imai Mizuho

Inventor: Sekiguchi Mikio

Inventor: Kato Mitsuaki

Inventor: Shiba Nobuyasu

Inventor: Iida Hideyo

Applicant: TAIYO YUDEN CO., LTD.

Specification

[Title of the Invention]

Atomization Thin Film Forming Device

[2.Scope of Claim for Utility Model Registration]

An atomizing thin film forming device comprising;

an atomizer 1 to atomize material liquid solution,

a film forming nozzle 3 on which a discharge opening 3a of mist of the material liquid solution is opened to face the upper direction,

a film forming chamber 4 having a substrate 6 conveyed in one direction so that the substrate 6 passed on the discharge opening 3a of said film forming nozzle, as a ceiling face,

and means placed in the film forming chamber 4 for heating said substrate 6,

wherein, plural of film forming chamber 4 each having the film forming nozzle 3 connected to said atomizer 1 are arranged in the direction in which said substrate 3 is conveyed.

[3.Detailed Description of the Invention]

[Industrial Applicability]

The present invention is related to an atomization thin film forming device which forms a thin film with spraying atomized material liquid solution on a heated substrate, especially related to a device which is suitable for forming a transparent conductive film having a comparatively thick film thickness.

[Prior Art]

A transparent conductive film used for a solar cell, a liquid crystal display device or a plasma display device comprises a thin film of tin oxide or indium tin oxide. This transparent conductive film is formed with discharging mist of material liquid solution atomized by an atomizer from a film forming nozzle on a heated substrate, and reacting the mist on the heated

substrate.

One example of an atomization thin film forming device in prior arts for forming a transparent conductive film with this method is explained with Fig.6.

In this atomization thin film forming device, material liquid solution is atomized by an atomizer 1 to discharge from a slit shape discharge opening 3a of a film forming nozzle 3. A film forming chamber 4 is placed over the discharge opening 3a of the discharge nozzle 3, and atomized material liquid solution wafts there. Said substrate 6 is held and conveyed sequentially from left to right on the film forming chamber 4 in Fig.6 to form a ceiling face of the film forming chamber 4. The substrate 6 at a position forming a ceiling face is heated by a heater 8 at the back through a heat spreader plate 7.

The substrate 6 such as a glass board is conveyed sequentially to be entered into this device from the side of a substrate inlet 10, and taken out from a substrate outlet 20 through a film forming chamber 4. In the film forming chamber 4, a head of the film forming nozzle 3 is placed in contiguity with a main surface of the substrate 6, the mist of material liquid solution discharged from the nozzle 3 into the film forming chamber 4 contacts to the surface of substrate 6. Then, the material in solution reacts with oxygen in the air or water in the material solution on the surface of substrate to form a film of oxide on the surface of substrate 6.

#### [Problems to be Solved by the Invention]

In the film forming chamber in the film forming device of said transparent conductive film, there is a certain distance in the direction in which the substrate 6 is conveyed from the nozzle 3 to the discharge opening 5 of mist, in a process that the substrate 6 is conveyed there, a film is formed. Therefore, when a transparent conductive film having comparatively thicker thickness is formed, a method of making the film forming chamber longer or a method of slowing conveying speed of the substrate 6 to make the time for passing of the substrate 6 in the film forming chamber 4 longer are thought.

However, even with the former method, the film forming chamber is made longer, the thickness of a transparent conductive film can not be thicker in proportion to the length of chamber. This is because, as shown in Fig.7, most of a transparent conductive film formed on the substrate 6 is formed at a position just after the position where the discharging opening 3a of the film forming nozzle 3 faces the substrate 6, film forming speed after that is extremely delayed. Furthermore, when the film forming chamber is made longer, as the mist discharged from the film forming nozzle 3 wafts for a long time, grains of the mist combine with each other to grow up and become rough, or grains of the mist are gasified to be tin oxides. As those mists or tin oxides formed in the air contact with the surface of substrate 6 to form a film, pinholes or anomalous crystals are formed in the transparent conductive film, the quality of film becomes bad.

And, when the conveying speed of the substrate 6 is slowed as the latter method, a number of substrates 6 conveyed out of the substrate outlet 20 at a unit time is decreased, then the productivity becomes lower.

The purpose of the present invention is to provide an atomization thin film forming device which can remove a problem above mentioned.

### [Means to Solve the Problem]

In order to achieve the purpose above mentioned, the present invention is an atomizing thin film forming device comprising; an atomizer 1 to atomize material liquid solution, a film forming nozzle 3 on which a discharge opening 3a of mist of the material liquid solution is opened to face the upper direction,

a film forming chamber 4 having a substrate 6 conveyed in one direction so that the substrate 6 passed on the discharge opening 3a of said film forming nozzle, as a ceiling face, and means placed in the film forming chamber 4 for heating said substrate 6, wherein, plural of film forming chamber 4 each having the film forming nozzle 3 connected to said atomizer 1 are arranged in the direction in which said substrate 3 is conveyed.

### [Operation]

In an atomizing thin film forming device according to the present invention, as plural of film forming chambers 4 each having a film forming nozzle 3 connected to the atomizer 1 are arranged with placing certain distance in between in the direction in which the substrate 6 is conveyed, in a process that the substrate 6 is conveyed through those film forming chambers 4, film forming is effectively performed with the discharge opening 3a of the film forming nozzle 3. Therefore, a transparent conductive film having thicker film thickness can be obtained without slowing down the conveying speed of the substrate 6. Furthermore, as a film is formed with new mist just after discharged from the film forming nozzle 3, the film quality of an obtained film is good.

### [Embodiment]

An embodiment according to the present invention is explained with Fig.1 – Fig.5.

In these figures, the substrate 6 such as a glass board is conveyed from left to right in a state that both sides are hold. In a conveying route of the substrate 6 from the substrate inlet 19 to the substrate outlet 20, as shown in Fig.2, a tunnel shape preheating chamber 13 whose ceiling face is said substrate 6 and whose both sides and bottom face are covered with frame 11 and 12, a film forming chamber and a substrate convey out chamber 10 are formed sequentially.

The atomizer 1 for atomizing the material solution for forming a thin film is placed, and the film forming nozzle facing upper direction is placed to be prolonged over the atomizer 1, the film forming chamber 4 is placed on the film forming nozzle 3. Mist of the material solution atomized in the atomizer 1 is discharged into the film forming chamber 4 from the discharge opening 3a of the film forming nozzle 3. An exhaust path 5 is formed in the substrate conveying out chamber 10 of the film forming chamber 4 to discharge the mist of material solution which is not used for forming a film on the surface of substrate 6.

In the preheating chamber 13, the film forming chamber 4 and the substrate conveying out chamber 10, the heat spreader plate 7 having good heat conduction is placed over conveyed substrate 6, and the heater 8 is placed behind the heat spreader plate 7. The substrate 6 is heated by the heat radiation of the heater 8 through the heat spreader plate 7.

In an embodiment shown in Fig.1, 2 film forming chambers 4 and 4 are formed consecutively in the direction in which the substrate 6 is conveyed. Only one exhaust path 5 is placed in the

retral film forming chamber 4 in the direction in which the substrate 6 is conveyed.

In an embodiment shown in Fig.3, though 2 film forming chambers 4 and 4 are formed consecutively in the direction, in which the substrate 6 is conveyed, the exhaust paths 5 and 5 are placed the film forming chambers 4 and 4 one by one respectively. Herewith, mist of material liquid solution discharged from the film forming nozzles 3 and 3 does not waft for a long time, discharged from each exhaust path 5 and 5 earlier.

In an embodiment shown in Fig.4, though 2 film forming chambers 4 and 4 are formed consecutively in the direction, in which the substrate 6 is conveyed, the exhaust path 5 is placed in the retral film forming chamber 4 and an exhaust path 9 is placed before the anterior film forming chamber 4. Herewith, the mist of material liquid solution discharged from the film forming nozzle 3 and 3 is discharged from the exhaust paths 5 and 9 placed both sides of the film forming chambers 4 and 4.

In an embodiment shown in Fig.5, though 2 film forming chambers 4 and 4 are formed consecutively in the direction, in which the substrate 6 is conveyed, the exhaust paths 5, 5 and 9, 9 are placed both sides of the film forming chambers 4 and 4. Herewith, the mist of material liquid solution discharged from the film forming nozzle 3 and 3 is discharged from the exhaust paths the 5, 5 and 9, 9 each placed both sides of the film forming chamber 4 and 4.

Next, a tin oxide film as the transparent conductive film is formed on the glass substrate 6 by devices shown in Fig.1 to Fig.5 above mentioned, and the film thickness, the seat resistance and the specific resistance are measured on 100 samples respectively and average values of them are shown in EX. 1 – EX. 2. The material liquid solution comprises 15% of SnCl, 200mol% of NH<sub>4</sub>F and 5% alcohol, atomized at the ratio of 1l per hour, and discharged into each film forming chambers 4 and 4 from 2 film forming nozzles 3 and 3 with air at 100l per minute. The substrate 6 is conveyed to pass in 3 minutes each 2 film forming chambers 4 and 4 respectively.

Table 1  
Film thickness    Seat resistance    Specific Resistance

EX. 1	150nm	53Ω / □	$8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
EX. 2	250nm	28Ω / □	$7.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
EX. 3	180nm	42Ω / □	$7.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
EX. 4	280nm	25Ω / □	$7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$

It is known from the table that forming a film with fresh mist just after discharged from the film forming nozzle 3 avoiding stagnancy of mist in the film forming chamber 4 by placing the exhaust path 5 and 9 in each film forming chamber appropriately is favorable for obtaining an transparent conductive film having good characteristics.

Though, in film forming devices in embodiments above mentioned, plural of film forming nozzles 3 have an atomizer 1 respectively, it is allowed that one atomizer 1 sends mist to plural of film forming nozzles 3 and 3.

Furthermore, more than 3 film forming chambers 4 can be placed sequentially when it is

necessary.

#### [Effect of the Invention]

As mentioned above, in a device according to the present invention, a transparent conductive film having thicker film thickness and good characteristics can be formed.

#### [4. Brief description of Drawings]

Fig.1 is a sketchy vertical cross section of an atomizing thin film forming device of one embodiment of the present invention.

Fig.2 is a cross section at A – A in Fig.1.

Fig.3 – Fig.5 are sketchy vertical cross section of atomizing thin film forming devices to show another embodiments.

Fig.6 is a sketchy vertical cross section of an atomizing thin film forming device of an example of prior arts.

Fig.7 is a chart to show outline of relations between a position of the substrate in the film forming chamber and the film forming speed in the device shown in Fig.6.

- 1 : atomizer
- 3 : film forming nozzle
- 3a : discharge opening of film forming nozzle
- 4 : film forming chamber
- 7 : heat spreader plate
- 8 : heater

# 公開実用平成 3-16612

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 実用新案出願公開

⑫ 公開実用新案公報(U) 平3-16612

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
H 01 B 5/14  
13/00  
H 01 L 31/04  
// H 01 L 21/203

識別記号 庁内整理番号  
HCB A 2116-5G  
B 7364-5G  
Z 7630-5F  
7522-5F

⑬ 公開 平成 3 年(1991) 2 月19日

H 01 L 31/04 M  
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 頁)

⑭ 考案の名称 霧化薄膜形成装置

⑮ 実 願 平1-78159

⑯ 出 願 平 1 (1989) 6 月30日

⑰ 考 案 者	今 井	瑞 穂	東京都台東区上野 6 丁目16番20号	太陽誘電株式会社内
⑰ 考 案 者	関 口	幹 夫	東京都台東区上野 6 丁目16番20号	太陽誘電株式会社内
⑰ 考 案 者	加 藤	光 明	東京都台東区上野 6 丁目16番20号	太陽誘電株式会社内
⑰ 考 案 者	柴	信 康	東京都台東区上野 6 丁目16番20号	太陽誘電株式会社内
⑰ 考 案 者	飯 田	英 世	東京都台東区上野 6 丁目16番20号	太陽誘電株式会社内
⑱ 出 願 人	太陽誘電株式会社			東京都台東区上野 6 丁目16番20号
⑲ 代 理 人	弁理士 北 條 和 田			



## 明 細 書

## 1. 考案の名称

霧化薄膜形成装置

## 2. 実用新案登録請求の範囲

薄膜の原料溶液を霧化する霧化器1と、原料溶液の霧の吐出口3aを上方に向けて開口させた成膜用ノズル3と、同成膜用ノズル3の吐出口3aの上を通過するよう一方向に搬送される基板6を天面とする成膜室4と、成膜室4にある上記基板6を加熱する手段とからなる霧化薄膜形成装置において、霧化器1に接続された成膜用ノズル3を各々有する成膜室4が、上記基板6が搬送される方向に複数連ねて配置されていることを特徴とする霧化薄膜形成装置。

## 3. 考案の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本考案は、霧化した原料溶液を、加熱された基板に吹き付け、薄膜を形成する霧化薄膜形成装置に関し、特に比較的膜厚の厚い透明導電膜を形成するのに好適な装置に関する。

---

## 公開実用平成 3-16612



### 〔従来の技術〕

太陽電池、液晶表示装置、プラズマ表示装置等に用いられる透明導電膜は、酸化錫や酸化インジウム錫の薄膜により形成される。この透明導電膜は、霧化装置によって生じた原料溶液の霧を、成膜用ノズルから加熱された基板に向けて放出し、加熱された基板上で反応、成膜させる。

この方法で透明導電膜を形成する場合に、従来用いられている霧化薄膜形成装置の一例を、第6図に基づいて説明する。

この霧化薄膜形成装置では、霧化器1によって原料溶液を霧化し、これを成膜用ノズル3のスリット状の吐出口3aから放出させる。成膜用ノズル3の吐出口3aの上方には、成膜室4が設けられ、そこに霧化された原料溶液が漂う。上記基板6は、その表面が上記成膜室4の天面を形成するよう、成膜室4の上を順次連なりながら第6図において、左から右へと保持されながら搬送される。この成膜室4で天面を形成す



る位置にある基板 6 は、均熱板 7 を介して背後のヒーター 8 によって所定の温度に加熱される。

この装置には、基板入口 19 側からガラス板等の基板 6 を導入し、成膜室 4 を経て基板出口 20 から導出されるよう順次搬送される。この間、成膜室 4 では、成膜用ノズル 3 の先端が基板 6 の主面に近接して設けられ、これから成膜室 4 に放出された霧状の原料溶液が基板 6 の表面に接触する。そうすると、基板 6 の表面で、溶液中の原料が空気中の酸素、或いは原料溶液中の水分と反応し、上記基板 6 の表面に酸化物の薄膜が形成される。

〔考案が解決しようとする課題〕

上記透明導電膜の成膜装置における成膜室 4 は、ノズル 3 から霧の排出口 5 に至るまで、基板 6 が搬送される方向に或る程度の距離を有し、基板 6 がここを通過する過程で成膜される。そこで、膜厚の比較的厚い透明導電膜を形成するときは、上記成膜室 4 を長くとり、或は基板 6 の搬送速度を遅くして、基板 6 が成膜室 4 を

## 公開実用平成 3-16612

通過する時間を長くするかの何れかが考えられる。

しかし、前者のように、成膜室4を長くした場合でも、その長くとした分に比例して透明導電膜の膜厚を厚くすることはできないのが実状である。これは、第7図で示されたように、基板6の表面に形成される透明導電膜は、殆どが成膜用ノズル3の吐出口3aが基板6に向けられた位置の直後で形成され、それ以降では成膜速度が極端に遅くなるためである。しかも、成膜室4を長くすると、成膜用ノズル3から吐出された霧が成膜室4の中で長時間漂う結果、霧の粒子が相互に結合して成長し、粗くなったり、霧の粒子がガス化して錫の酸化物となりやすくなる。そして、これらの霧または空気中で生成した錫の酸化物が基板6の表面と接触して成膜されるため、透明導電膜中にピンホールや異常結晶等が生じ、透明導電膜の膜質が悪くなるという欠点がある。

また、後者のように基板6の搬送速度を遅く

すると、単位時間に基板出口20から搬出される基板6の数が少なくなり、生産性が低くなるという欠点がある。

本考案の目的は、上記課題を解消することのできる霧化薄膜形成装置を提供する事にある。

〔課題を解消するための手段〕

すなわち、上記目的を達成するための本考案による手段の要旨は、薄膜の原料溶液を霧化する霧化器1と、原料溶液の霧の吐出口3aを上方に向けて開口させた成膜用ノズル3と、同成膜用ノズル3の吐出口3aの上を通過するよう一方向に搬送される基板6を天面とする成膜室4と、成膜室4にある上記基板6を加熱する手段とからなる霧化薄膜形成装置において、霧化器1に接続された成膜用ノズル3を各々有する成膜室4が、上記基板6が搬送される方向に複数重ねて配置されている霧化薄膜形成装置である。

〔作 用〕

上記本考案による霧化薄膜形成装置では、霧

## 公開実用平成 3-16612

化器1に接続された成膜用ノズル3を各々有する成膜室4が、上記基板6が搬送される方向に距離を置いて複数連ねて配置されていることから、基板6がこれら複数の成膜室4に互って搬送される過程で、成膜用ノズル3の吐出口3aで効率的な成膜が行なわれる。これによって、基板6の搬送速度を遅くすることなく、膜厚の厚い透明導電膜が得られるようになる。また、成膜用ノズル3から吐出されたばかりの新しい霧で成膜されるから、得られる透明導電膜の膜質もよくなる。

### 【実施例】

次に、第1図～第5図を参照しながら、本考案の実施例について具体的に説明する。

これら図面において、ガラス板等の基板6が両側を保持された状態で図において左から右へと搬送される。基板入口19から基板出口20に至る基板6の搬送経路には、第2図で示すように、当該基板6を天面とし、両側及び底面をフレーム11、12で囲まれたトンネル状の予

予備加熱室13、成膜室4及び基板搬出室10が順次連続して形成されている。

薄膜形成用の原料溶液を霧化する霧化器1を備え、この霧化器1の上方には上に向けて成膜用ノズル3が延長して設けられ、この成膜用ノズル3の上に上記成膜室4が配置されている。上記霧化器1に於いて霧化された原料溶液の霧は、上記ノズル3の吐出口3aから成膜室4の中に放出される。成膜室4の基板搬出室10寄り側には、排気路5が形成され、基板6の表面の薄膜の成膜に寄与しなかった霧状の原料溶液がこの排気路5から排出される。

予備加熱室13、成膜室4及び基板搬出室10において、搬送される基板6の上面側には熱伝導良好な均熱板7が設けられ、さらにその背後にヒーター8が設けられている。このヒーター8が発熱することにより、上記均熱板7を介して基板6が加熱される。

第1図で示した実施例では、霧化器1に接続された成膜室4、4が、基板6が搬送される方

---

## 公開実用平成 3-16612

向に 2 つ連ねて形成されている。これら成膜室 4、4 の霧排出口 5 は、1 個所だけ基板 6 の搬送方向に対して、後方の成膜室 4 側にのみ設けてある。

第 3 図で示した実施例では、やはり霧化器 1 に接続された成膜室 4、4 が、基板 6 が搬送される方向に 2 つ連ねて形成されているが、霧排出口 5、5 が各々の成膜室 4、4 に 1 つずつ設けてある。これによって、成膜用ノズル 3、3 から吐出された原料溶液の霧が、成膜室 4 の中で長く漂わず、各々の霧排出口 5、5 から早めに排出される。

第 4 図で示した実施例では、やはり霧化器 1 に接続された成膜室 4、4 が、基板 6 が搬送される方向に 2 つ連ねて形成されているが、霧排出口 5 が後方の成膜室 4 に 1 つ設けてあるほか、前方の成膜室 4 には、その手前に霧排出口 9 が設けられている。これによって、成膜用ノズル 3、3 から吐出された原料溶液の霧は、2 つの成膜室 4、4 の両側にある霧排出口 5 と 9 から



排出される。

さらに、第5図で示した実施例では、やはり霧化器1に接続された成膜室4、4が、基板6が搬送される方向に2つ連ねて形成されているが、各々の成膜室4、4の両側に霧排出口5、5と9、9とが設けられている。これによって、成膜用ノズル3、3から吐出された原料溶液の霧は、各々の成膜室4、4の両側にある霧排出口5、5と9、9から排出される。

次に、上記第1図～第5図に示した装置により、ガラス基板6上に透明導電膜として酸化錫膜を形成し、その膜厚、シート抵抗及び抵抗率を100個について各々測定し、それらの平均値を各々表1のEX. 1～EX. 4の欄に示した。なお、原料溶液は、15%の $\text{SnCl}_4$ と200モル%の $\text{NH}_4\text{F}$ と5%のアルコールとの混合溶液を用い、これを毎時1ℓの割合で霧化し、毎分100ℓの空気と共に2つの成膜用ノズル3、3から各々の成膜室4、4に放出した。また、基板6は、2つの成膜室4、4を各

# 公開実用平成 3-16612

々3分で通過するよう搬送した。

表 1

	膜 厚	シート抵抗	抵抗率
EX.1	150nm	53Ω / □	$8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
EX.2	250nm	28Ω / □	$7.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
EX.3	180nm	42Ω / □	$7.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
EX.4	280nm	25Ω / □	$7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$

この結果から、各成膜室4毎に霧排出口5、9を適当配置して、成膜室4の中の霧の長時間の停滞を避けることにより、出来るだけ成膜用ノズル3から吐出された直後の新しい霧で成膜するのが特性の良好な透明導電膜を得るうえで望ましいことが理解できる。

なお、以上の各実施例では、複数の成膜用ノズル3に各々霧化器1を備えて成膜装置が構成されているが、1つの霧化器1から複数の成膜用ノズル3、3に霧を送るようにしてもよい。さらに、成膜室4は、必要に応じて3つ以上重ねて形成することができる。

[ 考案の効果 ]



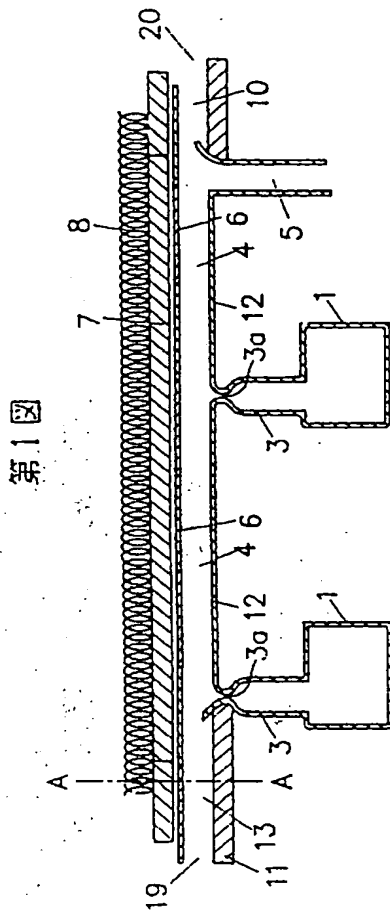
以上説明した通り、本考案の装置によれば、生産性を落とすことなく、比較的膜厚が厚く、特性の優れた透明導電膜を成膜出来るという優れた効果が得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本考案の実施例を示す霧化薄膜形成装置の概略縦断側面図、第2図は、第1図のA-A線断面図、第3図～第5図は、他の実施例を示す霧化薄膜形成装置の概略縦断側面図、第6図は、従来例を示す霧化薄膜形成装置の概略縦断側面図、第7図は、第6図で示した装置における基板の成膜室での位置と成膜速度との関係の概略を示すグラフである。

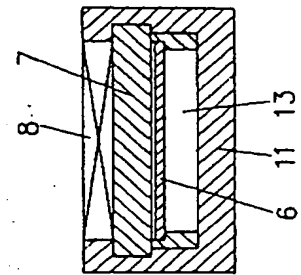
1…霧化器    3…成膜用ノズル    3a…成膜用ノズルの吐出口    4…成膜室    7…均熱板    8…ヒータ

実用新案登録出願人 太陽誘電株式会社  
代 理 人 弁理士 北條 和山



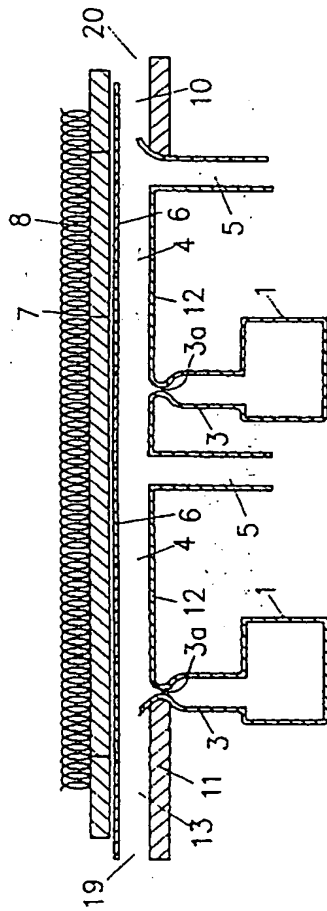
1: 霧化器 3: 成膜用ノズル 3a: 吐出口 4: 成膜室  
7: 均熱板 8: ヒータ

第2図



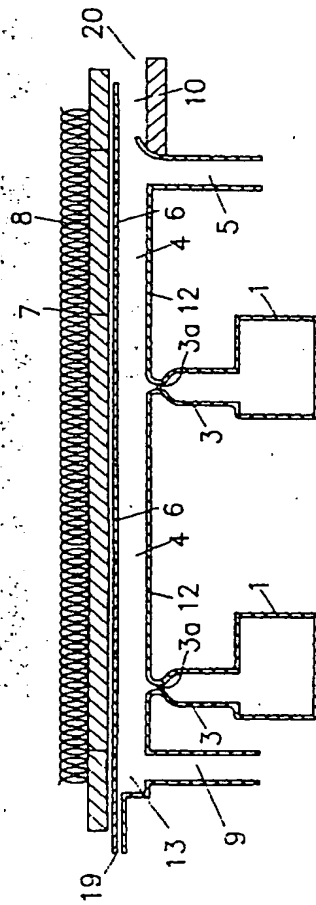
公開実用平成 3-16612

第3図

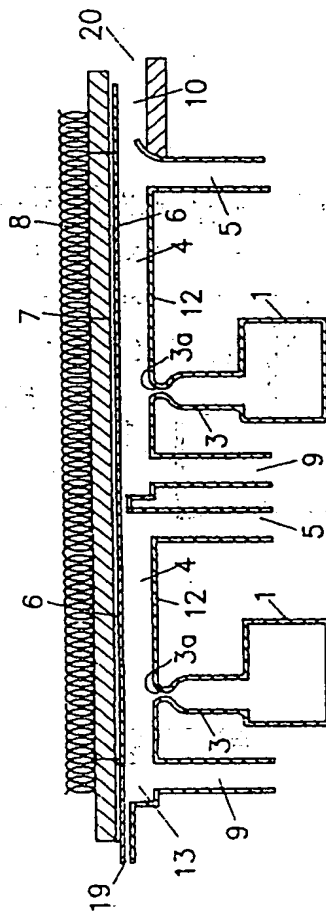


1: 霧化器 3: 成膜用ノズル 3a: 吐出口 4: 成膜室  
7: 均熱板 8: ヒータ

第4図



第5図



1: 霧化器 3: 成膜用ノズル 3a: 吐出口 4: 成膜室  
7: 均熱板 8: ヒータ

